

7 1 6 2 2 3 - 1

На правах рукописи

Исмагилова Альфия Исхаковна

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МЕТАЛЛКООРДИНИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2000

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете на кафедре технологии синтетического каучука

Научные руководители: доктор химических наук
И.М.Давлетбаева

кандидат физико-математических наук,
доцент В.В.Парфенов

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор А.И.Степанова

доктор химических наук
профессор С.Н.Степин

Ведущая организация: Казанский государственный университет

Защита состоится "14" июня 2000 г. в 11³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д063.37.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015,
г.Казань, ул.К.Маркса, д.68.


С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.
Автореферат разослан "13" мая 2000 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947902

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

 Н.А.Охотина

Полиуретаны представляют собой полимеры, на базе которых можно создавать материалы с широким диапазоном эксплуатационных показателей и, изменяя химическую природу исходных компонентов, можно в значительных пределах варьировать значения комплекса физико-механических свойств. Один из способов, позволяющих влиять на химическое строение полиуретанов, связан с использованием для их синтеза металлокомплексных систем на основе хлоридов переходных металлов и лигандов, способных участвовать в редокс-процессах.

Актуальность развития этого направления обусловлена фактической значимостью получаемых металлокоординируемых полиуретанов, обладающих высоким комплексом физико-механических свойств наряду с повышенной электропроводностью, а также способностью металлокомплексов приводить к процессам упорядочения жестких элементов или ансамблей жестких элементов макромолекулярных цепей. Порядок расположения в пространстве жестких элементов и особенности химического строения металлокомплексных систем влияют не только на возможность реализации полимерами жидкокристаллического состояния, но и на их электрофизические свойства.

Цель исследования. Создание модификаторов химической структуры полиуретанов на основе комплексов 3d-металлов постоянной степени окисления; исследование процессов структурной организации в синтезированных на их основе металлокоординированных полиуретанах.

При этом решались следующие основные задачи:

- синтез, исследование строения и реакционной способности металлокомплексных систем в процессах уретанообразования;
- исследование закономерностей термотропного мезоморфизма МКПУ;
- установление факторов, влияющих на физико-механические и электрофизические свойства МКПУ;
- изучение механизма электропроводности МКПУ, индуцированного жидкокристаллическим состоянием исходных металлокомплексных систем.

Научная новизна работы. Разработаны методы синтеза электропроводящих полиуретанов на базе металлокоординированных жидкокристаллических соединений; установлены закономерности формирования тех структурных элементов в исходных координационных соединениях переходных металлов, которые приводят к возможности проявления жидкокристаллических свойств полиуретанов на их основе и возникновению высокой электропроводности в синтезируемых в конечном итоге полимерах.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования РФ (шифр 98-8-21-185).

Возможность практического использования результатов работы. Полученные 3d-металлкоординированные полиуретаны обладают повышенным комплексом физико-механических свойств и высокими показателями электропроводности, что позволяет использовать их в качестве конструкционных полимерных материалов специального назначения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на IX Межд.конф. "МКХТ-95", Москва; 8-ой Межд. конф. молодых ученых, Казань, 1996; VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Черногоровка, 1997; Intern.Rubber Conference, Kuala-Lumpur, Malaysia, 1997; Europ. Conf. on Macromolecular Physics, EPS'98, Merseburg, 1998; Europ. Conf., PM'98, Merseburg, 1998; 7. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen. Tagungsort: Campus Merseburg, 1999; VI Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". "Яльчик-99"; а также на ежегодных итоговых конференциях Казанского государственного технологического университета (1996-1999 г.г.).

Объем и структура работы

Общий объем диссертации составляет 150 страниц, включая 10 таблиц, 32 рисунков и список используемой литературы из 123 наименований.

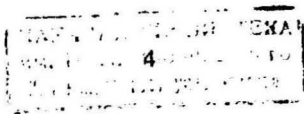
Во введении обоснована актуальность и определена цель работы, сформулированы основные решаемые задачи и приведены результаты, выносимые на защиту.

В первой главе изложен обзор литературы. Акцентировано внимание на работах, связанных с исследованиями структурной организации полиуретанов, получением электропроводящих полимеров и изучением жидкокристаллического состояния высокомолекулярных соединений. Освещено современное состояние вопроса о путях повышения электропроводности полимеров. На основании проведенного анализа показана научная новизна и актуальность цели работы.

Во второй главе представлены основные объекты исследования и экспериментальные методы, использованные в настоящей диссертации. ИК-спектры получали на спектрометре "Perkin Elmer" 16PC FT – IK, с точностью фиксации частоты излучения +1% (отн.). Стандартные физико-механические испытания проводились в соответствии с ГОСТом.

Температурные зависимости статической электропроводности измерялись в диапазоне 290-420K по стандартной методике. Сопротивление образца измерялось тераомметром Е6-13А с точностью 2,5%.

Исследование полевой зависимости (ВАХ) проводилось при температуре 290K. Образец помещался в изготовленную нами ячейку типа "сэндвич". Напряжение на образец подавалось от стабилизированного источника В5-9, и величина его составляла 40В. Ток регистрировался



универсальным вольтметром В7-21. Значение напряженности электрического поля изменялось до $2 \cdot 10^3$ В/см.

Для подтверждения возможности существования различных фазовых переходов в исследуемых веществах, были выполнены оптические исследования образцов с помощью поляризационного микроскопа по методу Фриделя.

В третьей главе освещается систематизированный фактический материал по исследованию реакций взаимодействия в системе моноэтаноламин - хлорид переходного металла. Исследовано влияние строения полиядерных комплексов, представляющих собой основной структурный элемент всей металлкоординированной полимерной системы, на свойства сегментированных ПУ, получаемых с их использованием. Рассмотрены основные закономерности получения жидкокристаллических систем на основе полиядерных координационных соединений переходных металлов, реакционной способности этих систем, особенностей их структуры и электрофизического поведения в областях фазовых переходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подходы к синтезу металлкоординированных полиуретанов в предыдущих работах были связаны с использованием хлоридов 3d-металлов переменной валентности. Первый вариант был связан с предварительным проведением реакционного процесса между 2,4-толуилендиизоцианатом и хлоридами Cu (II), V (III), Fe (III) в ацетоне. Отличительной особенностью взаимодействия ТДИ с хлоридами металлов в данной системе явилось формирование азоароматических соединений в результате протекающих здесь редокс-процессов.

Дальнейший поиск показал, что аналогичные структурные единицы могут формироваться уже непосредственно в полиуретановой матрице в результате иного по механизму процесса. Исходная металлокомплексная система в этом случае представляет собой продукт взаимодействия хлорида металла переменной валентности с N,N'-диэтилгидроксиламином. Введение этих соединений в уретанообразующую систему, содержащую свободные изоцианатные группы также ведет к формированию азоароматических соединений. В результате координационного связывания уретановых, сложноэфирных и азогрупп образуются дополнительные узлы пространственной сетки полиуретанов. Последнее приводит к повышению физико-механических свойств полиуретанов и к скачкообразному (на 4-5 порядков) повышению электропроводности МКПУ.

Известно, что ионы металлов переменной валентности зачастую вызывают недоверие как потенциальные инициаторы возникновения свободных радикалов, вызывающих термостарение полимеров. Кроме

того, явились неисследованными возможности 3d-металлов, находящихся в устойчивой степени окисления в процессах переноса электрона в полиуретановой матрице.

3.1. Синтез и исследование металлокомплексных модификаторов на основе 3d-металлов устойчивой степени окисления

Поиск новых реагентов для исходной комплексообразующей системы позволил обнаружить в качестве перспективного такое доступное соединение как моноэтаноламин (МЭА). Первоначально МЭА рассматривался как потенциальный восстановитель. Однако уже первые опыты показали, что с МЭА реагируют не только хлориды переходных металлов переменной валентности, но и хлориды металлов устойчивой степени окисления (MnCl_2 , CoCl_2), а сам продукт их взаимодействия активно участвует в процессах уретанообразования.

Исследование взаимодействия хлоридов Mn(II) , Co(II) с МЭА проводилось с использованием ИК, ЭПР, электронной и масс-спектропии. Было установлено, что МЭА в исходном состоянии существует в виде димера, формирование которого связано с отрывом протона от гидроксильной группы, присоединением его к аминной группе и последующим формированием цвиттер-иона. Продукты комплексообразования димера МЭА с хлоридами Co(II) и Mn(II) , согласно проведенным исследованиям, представляют собой полиядерные координационные соединения, где ионы металла также, как и в исследованных ранее металлокомплексах, связаны хлоридными мостиками. Причем, комплексы Mn(II) и Co(II) во всех случаях имеют тетраэдрическую конфигурацию.

Для исследования механизма взаимодействия системы $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ -МЭА с ароматическими изоцианатами были проведены модельные реакции с монофункциональным фенилизоцианатом (ФИЦ). Было установлено, что конечными продуктами реакции взаимодействия CoCl_2 , МЭА и ФИЦ являются азоароматические соединения, координационно связанные с ионами металла в полиядерные комплексы. Отличие схемы взаимодействия в системе $\text{CoCl}_2(\text{MnCl}_2)$ -МЭА-ФИЦ от исследованных ранее систем на основе хлоридов 3d-металлов, ДЭГА и ФИЦ заключается в том, что если в первом случае ион металла понижает свое валентное состояние, частично оставаясь в исходной степени окисления, то в исследованной в данной работе системе ион металла не участвует в редокс-процессах.

3.2. Сегментированные металлкоординированные полиуретаны

В качестве моделей для проведения исследований особенностей формирования структуры металлкоординированных полиуретанов с использованием изученных металлокомплексных систем были синтезиро-

ваны блочные полиуретаны на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД) с различным содержанием жестких блоков. Были поставлены серии опытов со следующими мольными соотношениями компонентов ПБА:МДИ:БД : 1:2:1 ; 1:3:2 ; 1:4:3. Было показано, что усиление физико-механических свойств проявляется наиболее эффективно при минимальном содержании жестких блоков.

Варьирование природы олигоэфирдиолов позволило установить, что заметное улучшение физико-механических свойств относительно контрольного немодифицированного образца наблюдается только в случае использования сложных олигоэфирдиолов. Дальнейшие исследования проводились с использованием сложного олигоэфирдиола. Было установлено, что зависимость физико-механических свойств блочных ПУМК от концентрации в них марганца (II) носит экстремальный характер. Лучшие свойства наблюдаются при содержании хлорида марганца 0,1 %.

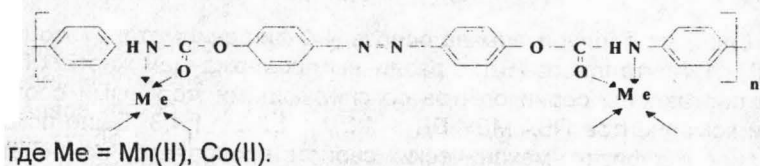
С использованием ИК-спектроскопических исследований МКПУ, полученных на основе системы $MnCl_2(CoCl_2)$ -МЭА была также установлена способность ионов $Co(II)$ и $Mn(II)$ перекоординироваться на уретановую и сложноэфирную группы. Последнее приводит к уменьшению, согласно данных термомеханического анализа, хода кривых под воздействием металлокомплексов. Так, наблюдается заметное на (10^0C) увеличение температуры текучести исходного олигоэфирдиола. Такое изменение ТМК может являться следствием влияния металлокомплекса на упаковку олигоэфирных цепей.

Было показано, что введение металлокомплексных добавок на основе $MnCl_2$ в сегментированные полиуретаны приводит к упорядочению структуры полимера в связи, с чем мы и связываем значительный рост физико-механических показателей модифицированных сегментированных полиуретанов.

Подобная способность жестких блоков к спонтанной ориентации внутри достаточно больших объемов (доменов) под действием синтезированных металлокомплексов на основе хлоридов 3d-металлов позволило ожидать возможность металлкоординированных сегментированных полиуретанов образовывать более упорядоченные структуры, вплоть до проявления у них жидкокристаллического состояния.

3.3. Синтез и исследование металлокомплексных жидкокристаллических систем

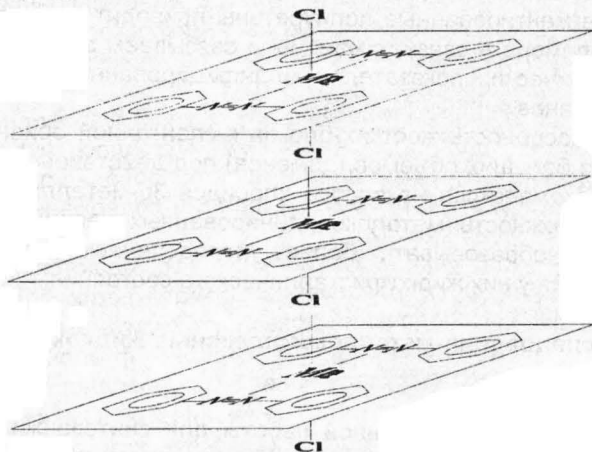
В процессе выполнения данной работы для синтеза жидкокристаллических систем были использованы металлокомплексы на основе хлоридов 3d-металлов с устойчивой степенью окисления ($MnCl_2$, $CoCl_2$) и моноэтаноламина. Нами были, прежде всего, получены полимерные комплексы по способу I:



(структура I)

Для синтеза использовался ароматический диизоцианат МДИ и полиоксизетиленгликоль с числом оксизетиленовых звеньев 9 и концентрация МК составляла 0,1%. Данный металлокоординированный полимер проявляет ЖК-фазу нематического типа, наблюдавшуюся в поляризационный микроскоп. На кривых ДСК наблюдаются характерные эндопики, соответствующие переходам кристаллическая фаза → жидкокристаллическая нематическая фаза → изотропная жидкость (соответственно К→S→I). Температуры фазовых переходов, наблюдающиеся в микроскопе и кривых ДСК, совпадают. Анализ текстуры мезофазы, особенности температурного интервала существования мезофазы, данные ИК-спектроскопических исследований позволили заключить, что при низком содержании металлокомплекса идет формирование мезогенных блоков аналогичных структуре I (ЖК-комплекс – структура I).

Увеличение концентрации МК до 5 % также приводит к формированию ЖК-соединений (структура II). В отличие от структур I, полученных при низком содержании металлокомплекса, текстура наблюдаемой ЖК-фазы для структуры II характерна для смектиков. При дальнейшем нагревании образца смектическая фаза переходит в нематик при температуре 48°C.



где Me = Mn(II), Co(II).

(структура II)

Температура проявления эндопиков, соответствующих фазовым переходам, наблюдаемые на кривых ДСК, и температуры переходов $K \rightarrow S \rightarrow I$, наблюдающиеся в поляризационный микроскоп, совпадают. Для установления типа координационного связывания в образующихся ЖК МКПУ были проведены модельные синтезы с использованием АФ и системы $MnCl_2$ -МЭА, а также ФИЦ и продукта взаимодействия $MnCl_2$ с МЭА. Оказалось, что металлокомплекс с АФ проявляет жидкокристаллическое состояние в интервале температур $36^\circ C - 67^\circ C$. Текстура данной ЖК-фазы соответствует смектическому типу и аналогична текстуре мезогена, полученного на основе 2 МДИ-ПЭГ₉ - n% ($MnCl_2$ -МЭА).

Система ФИЦ- $MnCl_2$ -МЭА также приводит к формированию структуры II с проявлением мезофазы смектической текстуры в температурном интервале $33 - 60^\circ C$.

Полученные результаты исследований синтезированных металлокомплексных соединений позволили сделать некоторые обобщения и разделить образующиеся мезогены на два типа. В первом случае координационное связывание происходит по уретановым группам жесткого сегмента. При этом наблюдается довольно широкий температурный интервал существования мезофазы до $\sim 70^\circ C$ (структура I). В другом случае, ионы металла координационно связываются по азогруппам (структура II). При таком типе координационного связывания температурный интервал существования мезофазы значительно сужается и составляет $30^\circ C$.

Для установления факта образования мезофазы, температурных интервалов ее существования, а также текстуры ЖК-фазы были использованы следующие методы: поляризационная микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия и электрофизические исследования.

Прежде всего, была изучена зависимость электропроводности ЖК МКПУ от концентрации хлоридов $Co(II)$ и $Mn(II)$. Оказалось, что с увеличением концентрации металлокомплекса электропроводность увеличивается не линейно, а с насыщением, т.е. при 5% содержании хлорида металла достигает своего предела.

Столь низкие значения сопротивления наблюдаются только в случае если возможно формирование азоароматических блоков. Результаты проведенных исследований позволяют судить о возможности реализации здесь переноса электронов подобно фталоцианиновым комплексам. В результате этого удельная электропроводность таких металлосодержащих полимеров достигает значения $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в кристаллическом и $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в жидкокристаллическом состоянии. На температурных зависимостях электропроводности ЖК-соединений, полученных по способу II обнаружено скачкообразное аномальное изме-

нение электропроводности в температурном диапазоне 320-335K (рис. 1-2).

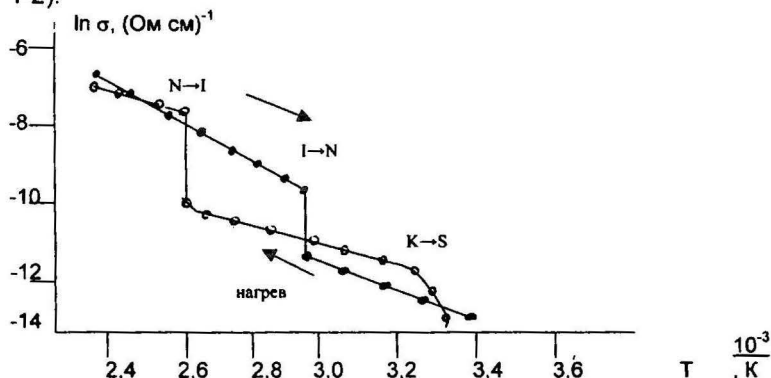


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности для жидких кристаллов структуры II на основе CoCl_2 .

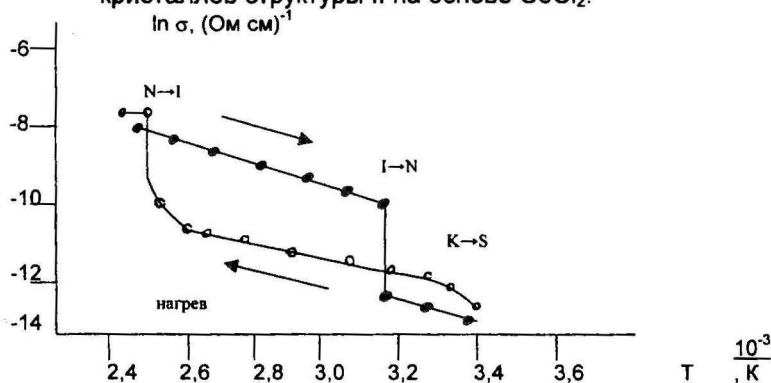


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности для жидких кристаллов структуры II на основе MnCl_2 .

Полученные величины электропроводности характерны для полупроводниковых соединений. Причем, проводимость их обусловлена переносом электронов, а не ионов, т.к. для органических полупроводников с ионной проводимостью величина электропроводности не превышает при комнатной температуре $10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Кроме того, при ионном переносе заряда ток через образец имеет нестационарный характер, изменяясь в течение длительного времени (порядка нескольких суток). В наших же образцах уменьшение тока через образец наблюдается в те-

чение первых 5 - 10 минут после наложения поля, а в дальнейшем ток остается стационарным.

Поскольку температурная зависимость электропроводности в ЖК соединениях хорошо согласуется с активационной температурной зависимостью Аррениуса,

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (1)$$

где k - постоянная Больцмана,

T - абсолютная температура,

E_a - термическая энергия активации,

то для определения энергий активации исследуемых веществ мы использовали формулу (1). Значения энергий активации, а так же пределы значений электропроводности приведены в таблице 1.

Небольшое отличие от экспоненциальной зависимости Аррениуса в температурном поведении электропроводности может быть связано с зависимостью от температуры предэкспоненциального множителя, участвующего в описании проводимости, обусловленной перескоковым механизмом переноса заряда.

Таблица 1

Значения энергий активации и пределы значений электропроводности

	ПЭГ ₉ - 2 МДИ - 5%(CoCl ₂ - МЭА)	ПЭГ ₉ - 2 МДИ - 5%(MnCl ₂ - МЭА)
$E_a(\text{эВ}), K$	0,4	0.67
$E_a(\text{эВ}), N$	0,25	0.33
$E_a(\text{эВ}), I$	0,1	0.42
$\sigma (\text{Ом см})^{-1}, T=300K$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$\sigma (\text{Ом см})^{-1}, T=400K$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Для дальнейшего изучения механизма проводимости с целью определения подвижности и концентрации носителей заряда была исследована система (ПЭГ₉ - 2МДИ)-(MnCl₂-МЭА). В таких стопчатых структурах молекулы имеют симметричную разветвленную форму, которую условно можно аппроксимировать плоским диском.

В работе был предложен метод определения подвижности носителей заряда (μ) и коэффициента диффузии носителей заряда (D), основанный на исследовании релаксации во времени индуцированного элек-

трическим полем приэлектродного заряда. Были исследованы ЖК структуры II, рассчитаны величины μ и D (табл.2), а так же доказано, что скорости релаксации заряда не зависят от приложенного напряжения.

Таблица 2

Величины коэффициента диффузии и подвижности носителей заряда.

T, K	D, cm^2/c	μ , $\text{cm}^2/\text{В сек}$
300	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$
305	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
323	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$

Как известно, малые величины подвижностей носителей заряда в ОПП затрудняет их исследование обычными методами и обуславливает использование специфических методов исследования. Одним из таких методов является метод вольт-амперных характеристик.

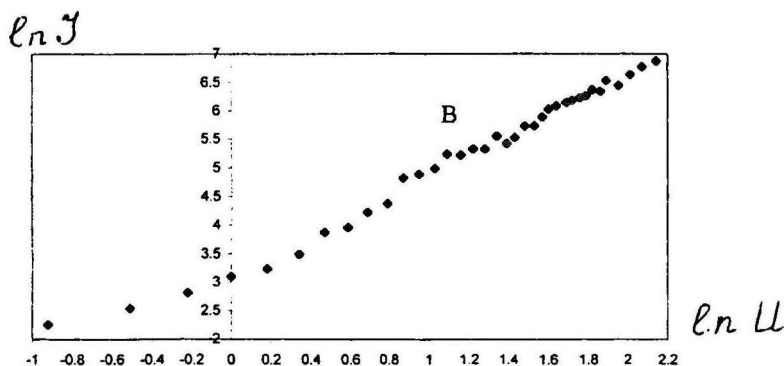


Рис.3. Вольт-амперная характеристика образца (ПЭГ₉ - 2МДИ)-5% (MnCl₂-МЭА).

Одна из вольт-амперных характеристик образца (ПЭГ₉ - 2МДИ)-5% (MnCl₂-МЭА) представлена на рисунке 3 в логарифмических координатах: до точки В она имеет омический характер, после точки В - подчиняется так называемому безловушечному квадратичному закону Чайлда-Ленгмюра. Такое поведение ВАХ обусловлено следующими двумя фактами:

1) При относительно больших значениях и плотности тока, соответствующих сильному электрическому полю, концентрация носителей,

движущихся в зазоре между электродами, оказывается довольно большой. Эти носители образуют пространственный заряд.

2) Другая причина нелинейности ВАХ - существование ловушек. Ловушками могут быть примеси, дефекты упаковки, дислокации и другие дефекты решетки. Эти дефекты обеспечивают появление дополнительных локализованных уровней в запрещенной зоне.

Диэлектрическая проницаемость исследуемого вещества ϵ была рассчитана нами по измерениям емкости конденсаторов, у которых пространство между обкладками в одном случае было заполнено исследуемым веществом, а во втором случае - воздухом.

Для оценки статического значения ΔC (при $\omega=0$) строим график $\Delta C(\omega)$ (рис.4.) и далее, путем экстраполяции находим $\Delta C_{ст}$.

Подставляя найденное значение $\Delta C_{ст}=200$ пФ в формулу: $C_1 - C_2$

$$\Delta C = \frac{\epsilon_0 s}{d} (\epsilon - 1), \quad (2)$$

где $\epsilon_0=1$,
находим значение ϵ :

$$\epsilon = 10,04 \quad (3)$$

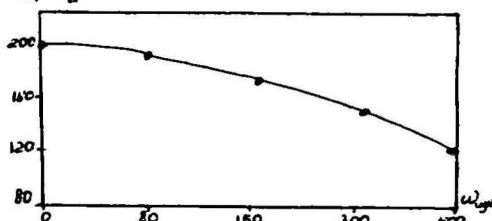


Рис.4. Зависимость величины ΔC от частоты $\omega_{изм}$.

Величина подвижности носителей заряда μ , вычисленная по фор-

муле ($\mu = \frac{Id^3}{10^{-13} \epsilon v^2}$), составляет $1,56 \cdot 10^{-2}$ см²/В сек. Таким образом, наблюдается хорошая корреляция между значениями подвижностей носителей заряда, полученными с использованием методов вольт-амперных характеристик и температурной зависимостью электропроводности. Подобные значения подвижности носителей заряда характерны для фталоцианиновых комплексов, проявляющих ЖК-свойства. Удельная электропроводность этих комплексов при комнатной температуре лежит в диапазоне 10^{-11} - 10^{-8} (Ом см)⁻¹. В металлофталоцианиновых комплексах атомы металлов (подобно структуре II), соединены между собой посредством хлоридных мостиков и играют роль связующего звена между фталоцианиновыми фрагментами, осуществляя перекрывание электронных орбиталей параллельных молекул.

Выводы:

1. Получены и исследованы строение полиядерных координационных соединений переходных металлов устойчивой степени окисления (Co (II)), Mn (II)) являющихся исходной матрицей для получения жидкокристаллических металлокоординированных полиуретанов.
2. Установлены те структурные элементы в исходных полиядерных координационных системах, которые обуславливают процессы структурной организации химически связанных с ними макромолекул.
3. Установлены основные закономерности формирования жидкокристаллических систем на матрице полиядерных комплексов. Исследованы влияние молекулярной упаковки металлокомплексных систем на текстуру образующейся мезофазы, температурную область ее существования, механизм и величину возникающей при этом электропроводности.
4. Установлены закономерности влияния природы олигодиолов, сшивающих агентов, содержания металлокомплекса и его состава на электропроводность и комплекс физико-механических показателей полиуретанов.
5. Определены параметры статической и динамической электропроводности и значения энергий активаций, электропроводности металлокомплексных мезогенных систем, а также синтезируемых на их основе полиуретанов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Давлетбаева И.М., Рахматуллина А.П., Исмагилова А.И. Процессы самоорганизации в металлокоординированных полиуретанах и их связь с физико-механическими и электрическими свойствами. / Тез. докл. I Уральской научно-техн. конференции, Пермь, 1995.- С. 13-14.
2. Исмагилова А.И., Давлетбаева И.М. Исследование электрофизических свойств жидкокристаллических полиуретановых металлокомплексов. / Тез. докл. IX Межд. конф. "МКХТ-95", Москва, 1995.- С. 144.
3. Исмагилова А.И., Насыбуллина Л.А., Рахматуллина А.П., Давлетбаева И.М. Исследование электрофизических свойств металлокомплексных модификаторов химической структуры полиуретанов. / Тез. докл. 8-ой Межд. конф. молодых ученых, Казань, 1996.- С.94-95.
4. I.M.Davletbaeva, P.A.Kirpichnikov, A.I.Ismagilova, K.A.Tutko Polymer Metal Complexes on the Base of Polyurethane.// Intern.Rubber Conference, Kuala-Lumpur, Malaysia, 1997.- P. 1108-1111.
5. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Рахматуллина А.П., Тютко К.А. Сегментированные металлокоординированные полиуретаны. /

- Тез.докл. VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Черноголовка, 1997. - С.102.
6. Исмагилова А.И., Тумбинский А.А., Давлетбаева И.М. Сегментированные металлкоординированные полиуретаны./ Тез.докл. научной сессии, Казань, 1997.- С.36.
 7. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Тютко К.А., Бурмакина Г.В., Кузаев А.И. Реакция изоцианатов с системой CuCl_2 - $\text{N,N}'$ -диэтилгидроксиламин./ЖОХ, Т. 68. Вып. 6. 1998. С. 1021-1027.
 8. Синтез и исследование полиуретанов, модифицированных жидкокристаллическими металлокомплексами. Исмагилова А.И., Вафина И.И., Давлетбаева И.М./ Научная сессия. Казань, 1998. С.15.
 9. Влияние природы олигоэфирдиолов на свойства сегментированных полиуретанов, модифицированных металлокомплексами. Вафина И.И., Исмагилова А.И., Давлетбаева И.М./ IX Межд.конф. молодых ученых. Казань, 1998. С.155-156.
 - 10.Сегментированные металлкоординированные полиуретаны на основе жидкокристаллических производных ароматических изоцианатов. Исмагилова А.И., Давлетбаева И.М., Насыбуллина Л.А. / V межд.конф., Ярославль, 1998. С.333-334.
 - 11.Исследование процессов самоупорядочения в металлкоординированных полиуретанах. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Насыбуллина Л.А. / XVI Менд. Съезд по общей и прикл. химии. Москва. 1998. С. 76.
 - 12.Synthesis and investigation of polyurethane metal complexes. Davletbaeva I.M., Ismagilova A.I., Tutko K.A./ Polymerwerkstoffe'98, Merseburg, Germany. 1998. P. 10-12.
 - 13.Segmented metal coordinated polyurethanes on the basis of the liquid crystallized derivatives of aromatic isocyanates. Davletbaeva I.M., Ismagilova A.I., Nasibullina L.A., Tutko./ European Conf. on Macromol.Physics, Merseburg, Germany. 1998. P. 128-129.
 - 14.Исследование влияния природы олигоэфирдиола на свойства металлкоординированных полиуретанов. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Баширова М.Ф./ VI Росс.научно-практ.конф.резинщиков. Москва, 1999. С.106.
 - 15.Metal coordinated polturethanes processes of the self-organization and physical and mechanical properties. Davletbaeva I.M., Parfenov V.V., Ismagilova A.I. / 7. Problemseminar. Merseburg, 1999. P. 68-69.
 - 16.The investigation of the electric conductivity mechanism of metal coordinated liquid crystal polyurethane oligomers. Goumerov A.M., Davletbaeva I.M., Ismagilova A.I., Parfenov V.V. / Granada, Ispania. 1999. P.76.
 - 17.Создание металлкоординированных полиуретанов с прогнозируемыми свойствами. Давлетбаева И.М., Исмагилова А.И., Шкодищ В.Ф.,

200

Парфенов В.В., Кирпичников П.А. / Конф. Первые Кирпичниковские чтения. Казань, 2000. С.66.

Соискатель
Заказ № 144



А.И.Исмагилова
Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г.Казань, ул.К.Маркса, 68